

PATENT  
3273-0181P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: OHARA, Eiji et al. Conf.:  
Appl. No.: New Group:  
Filed: October 21, 2003 Examiner:  
For: PROCESS FOR PRODUCING EPSILON-  
CAPROLACTONE

L E T T E R

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

October 21, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

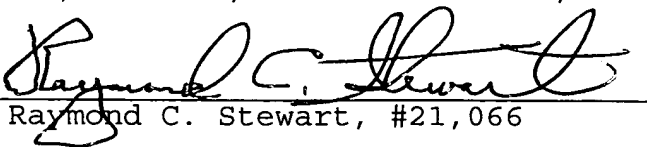
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-306710	October 22, 2002

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By   
Raymond C. Stewart, #21,066

RCS/cqc  
3273-0181P

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

Attachment(s)

BSUB703-205-0500  
3273-0181P  
OHARA et al.  
Oct. 21, 2003  
1581

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 0 月 2 2 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 0 6 7 1 0  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 3 0 6 7 1 0 ]

出      願      人                      ダイセル化学工業株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    9 月 2 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 8 3 2 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 P02DC038

【提出日】 平成14年10月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07D313/04

【発明者】

    【住所又は居所】 広島県大竹市玖波 6 - 8 - 2

    【氏名】 大原 英治

【発明者】

    【住所又は居所】 広島県大竹市玖波 4 - 1 3 - 5

    【氏名】 川住 健一郎

【特許出願人】

    【識別番号】 000002901

    【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

    【代表者】 小川 大介

【代理人】

    【識別番号】 100101362

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 後藤 幸久

    【電話番号】 06-6242-0320

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 053718

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9800456

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】  $\epsilon$ -カプロラク톤の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シクロヘキサノンを酸化して  $\epsilon$ -カプロラク톤を製造する方法であって、反応粗液を第 1 の蒸留塔に供給し、該第 1 の蒸留塔の途中段から未反応シクロヘキサノンを含む第 1 中間留分を回収する工程を含む  $\epsilon$ -カプロラク톤の製造方法。

【請求項 2】 シクロヘキサノンを酸化して  $\epsilon$ -カプロラク톤を製造する方法であって、反応粗液を第 1 の蒸留塔に供給し、該第 1 の蒸留塔の塔頂から未反応シクロヘキサノンを含む低沸点成分からなる第 1 留出液を留去し、途中段から前記第 1 留出液より高濃度のシクロヘキサノンを含む第 1 中間留分を回収し、塔底から  $\epsilon$ -カプロラク톤を含む高沸点成分からなる第 1 缶出液を回収した後、前記第 1 中間留分を第 2 の蒸留塔に導き、該第 2 の蒸留塔の塔底から未反応シクロヘキサノンを含む第 2 缶出液を得、該第 2 缶出液を原料シクロヘキサノンに戻すとともに、前記第 1 缶出液を第 3 の蒸留塔に導き、該第 3 の蒸留塔から  $\epsilon$ -カプロラク톤を含む第 3 留出液を得ることを特徴とする  $\epsilon$ -カプロラク톤の製造方法。

【請求項 3】 シクロヘキサノンを過酸で酸化する請求項 1 又は 2 記載の  $\epsilon$ -カプロラク톤の製造方法。

【請求項 4】 過酸が有機過酸である請求項 3 記載の  $\epsilon$ -カプロラク톤の製造方法。

【請求項 5】 有機過酸が過酢酸である請求項 4 記載の  $\epsilon$ -カプロラク톤の製造方法。

【請求項 6】 反応粗液が、過酸、過酸に基づく酸、過酸の溶媒、シクロヘキサノン、 $\epsilon$ -カプロラク톤、アジピン酸及び  $\epsilon$ -カプロラク톤の重合物を主成分として含む請求項 3 記載の  $\epsilon$ -カプロラク톤の製造方法。

【請求項 7】 第 1 中間留分が、過酸、過酸に基づく酸、過酸の溶媒及びシクロヘキサノンを主成分として含む請求項 3 記載の  $\epsilon$ -カプロラク톤の製造方法。

【請求項 8】 第 1 留出液が、過酸、過酸に基づく酸、過酸の溶媒及びシクロヘキサノンを含む請求項 3 記載の  $\epsilon$ -カプロラクトンの製造方法。

【請求項 9】 第 1 缶出液が、 $\epsilon$ -カプロラクトン、アジピン酸及び  $\epsilon$ -カプロラクトンの重合物を主成分として含む請求項 3 記載の  $\epsilon$ -カプロラクトンの製造方法。

【請求項 10】 第 2 缶出液が、過酸に基づく酸及び未反応シクロヘキサノンを主成分として含む請求項 3 記載の  $\epsilon$ -カプロラクトンの製造方法。

【請求項 11】 第 3 留出液が、 $\epsilon$ -カプロラクトンを主成分として含む請求項 3 記載の  $\epsilon$ -カプロラクトンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シクロヘキサノンを酸化することにより  $\epsilon$ -カプロラクトンを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

$\epsilon$ -カプロラクトンは、ポリウレタン合成用ポリエステルポリオールやその他の成形材料の重合物の原料として広く用いられている。 $\epsilon$ -カプロラクトンの製造方法としては、シクロヘキサノンを酸化して得る方法が代表的な方法として知られ、該シクロヘキサノンの酸化方法には、アセトアルデヒドとの共存下に空気酸化を行う共酸化法、過酢酸などの有機過酸を酸化剤として用いる酸化法などが利用されている。

【0003】

上記シクロヘキサノンを酸化して  $\epsilon$ -カプロラクトンを製造する場合、通常得られる反応粗液には、目的物である  $\epsilon$ -カプロラクトンの他、未反応主原料シクロヘキサノンが含まれる。過酸等の酸化剤を用いた場合は、上記の他に、例えば未反応の酸化剤、該酸化剤に基づく副生成物（例えば酸化剤としての過酸に基づく酸）、該酸化剤の溶媒、シクロヘキサノンに由来する副生物（例えばアジピン

酸等)、 $\epsilon$ -カプロラク톤の重合物等の化合物が含まれる。上記のように多成分からなる反応粗液は、蒸留により分離精製して、製品として $\epsilon$ -カプロラク톤を回収し、さらには、未反応シクロヘキサノンを回収しリサイクル使用する。

#### 【0004】

従来より、上記 $\epsilon$ -カプロラク톤の製造については、シクロヘキサノンの転化率の可及的向上による $\epsilon$ -カプロラク톤の高収率化及びシクロヘキサノンの回収、リサイクル使用量の低減による生産性の向上などの要請がある。これに対し、酸化剤の仕込量の増大、反応温度の上昇などの過酷な反応条件を採る方法がある。しかし、この方法では副反応も進行しやすくなるため、前記シクロヘキサノンに由来する副生物や $\epsilon$ -カプロラク톤の重合物などの副生成物が増加し、これらを含む混合液を分離精製するために蒸留塔内で加熱した場合、副生成物がさらに $\epsilon$ -カプロラク톤と反応してより複雑な副生成物を生じ、最終的には $\epsilon$ -カプロラク톤の収率を低下させ、本来の目的を達成することができない。

#### 【0005】

一方、反応条件は変えず、 $\epsilon$ -カプロラク톤の分離とシクロヘキサノンの回収に係る工程について改良した方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。前記文献には、反応粗液を第1の蒸留塔に供給し、シクロヘキサノンを含む留出液及び $\epsilon$ -カプロラク톤を含む缶出液として分離回収したものをそれぞれ第2及び第3の蒸留塔に供給して精製する方法が記載されている。しかし、この方法では第1の蒸留塔より回収される留出液中のシクロヘキサノン濃度が低いいため、シクロヘキサノンを回収する第2の蒸留塔における処理量が多くなる。このため、蒸留塔のサイズ及び処理能力を増大させる必要があり、運転に必要なエネルギーも多大となることから、経済的に不利であるという問題があった。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特開 2002-179667号公報（第3～5頁、第1図）

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、反応粗液から未反応シクロヘキサノンを効率よく分離し、高

品質の  $\epsilon$ -カプロラク톤を収率よく回収する経済的に有利な  $\epsilon$ -カプロラク톤の製造方法を提供することにある。

#### 【0 0 0 8】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、第 1 の蒸留塔から高濃度の未反応シクロヘキサノンを含む中間留分を回収することにより、第 2 の蒸留塔における未反応シクロヘキサノンの分離精製を効率よく行えること、該未反応シクロヘキサノンをリサイクル使用することにより  $\epsilon$ -カプロラク톤を高い収率で製造しうることを見だし、本発明を完成した。

#### 【0 0 0 9】

すなわち、本発明は、シクロヘキサノンを酸化して  $\epsilon$ -カプロラク톤を製造する方法であって、反応粗液を第 1 の蒸留塔に供給し、該第 1 の蒸留塔の途中段から未反応シクロヘキサノンを含む第 1 中間留分を回収する工程を含む  $\epsilon$ -カプロラク톤の製造方法を提供する。

#### 【0 0 1 0】

また、本発明は、シクロヘキサノンを酸化して  $\epsilon$ -カプロラク톤を製造する方法であって、反応粗液を第 1 の蒸留塔に供給し、該第 1 の蒸留塔の塔頂から未反応シクロヘキサノンを含む低沸点成分からなる第 1 留出液を留去し、途中段から前記第 1 留出液より高濃度のシクロヘキサノンを含む第 1 中間留分を回収し、塔底から  $\epsilon$ -カプロラク톤を含む高沸点成分からなる第 1 缶出液を回収した後、前記第 1 中間留分を第 2 の蒸留塔に導き、該第 2 の蒸留塔の塔底から未反応シクロヘキサノンを含む第 2 缶出液を得、該第 2 缶出液を原料シクロヘキサノンに戻すとともに、前記第 1 缶出液を第 3 の蒸留塔に導き、該第 3 の蒸留塔から  $\epsilon$ -カプロラク톤を含む第 3 留出液を得ることを特徴とする  $\epsilon$ -カプロラク톤の製造方法を提供する。

#### 【0 0 1 1】

本発明の製造方法においては、シクロヘキサノンを過酸により酸化してもよい。また、過酸が有機過酸であってもよく、特に過酢酸であってもよい。

#### 【0 0 1 2】

本発明においては、反応粗液が、過酸、過酸に基づく酸、過酸の溶媒、シクロヘキサノン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、アジピン酸及び $\epsilon$ -カプロラクトンの重合物を主成分として含んでいてもよく、前記第1中間留分が、過酸、過酸に基づく酸、過酸の溶媒及びシクロヘキサノンを主成分として含んでいてもよい。また、前記第1留出液が、過酸、過酸に基づく酸、過酸の溶媒及びシクロヘキサノンを、前記第1缶出液が、 $\epsilon$ -カプロラクトン、アジピン酸及び $\epsilon$ -カプロラクトンの重合物を、前記第2缶出液が、過酸に基づく酸及び未反応シクロヘキサノンを、前記第3留出液が、 $\epsilon$ -カプロラクトンを、それぞれ主成分として含んでいてもよい。

### 【0013】

#### 【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態を、必要に応じて図面を参照しつつ詳細に説明する。図1は本発明の $\epsilon$ -カプロラクトンの製造方法の一例を示す概略工程図である。なお、図1中、枠内の略号は留出液又は缶出液の主な組成を示している。

### 【0014】

#### 〔反応〕

この例では、シクロヘキサノンを過酸で酸化することによって $\epsilon$ -カプロラクトンを生成させる。前記過酸としては、無機過酸、有機過酸の何れであってもよいが、有機過酸が好ましく用いられる。有機過酸としては、例えば、過酢酸、過プロピオン酸、過イソ酪酸等の $-COOOH$ 基を有する有機過酸が挙げられ、なかでも過酢酸が好ましく用いられる。前記過酸は、通常はアセトン、酢酸エチル、酢酸等の溶媒を使用した溶液の形で用いられる。例えば有機過酸は、シクロヘキサノンを酸化して $\epsilon$ -カプロラクトンを生成し、自らは通常 $\epsilon$ -カプロラクトンより沸点の低い酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸などの酸に変わる。

### 【0015】

上記反応により、生成物である $\epsilon$ -カプロラクトン（以下「CL-M」と称する場合がある）、未反応シクロヘキサノン（以下、「ANO」と称する場合がある）、未反応過酸（以下、「AP」と称する場合がある）、過酸の溶媒（以下、「AE」と称する場合がある）、過酸に対応する酸（以下、「AC」と称する場合



合がある)、カプロラクトンオリゴマーやカプロラクトンポリマーなどの $\epsilon$ -カプロラクトンの重合物(以下、「HB」と称する場合がある)、オキシカプロン酸やアジピン酸(以下、「ADA」と称する場合がある)などのシクロヘキサノンに由来する副生物、その他の副生物などを含む反応粗液(A)が得られる。得られた反応粗液(A)は、図1に例示する工程に従って各成分ごとに分離回収される。

#### 【0016】

なお、共酸化法においては、上記の過酸に代えてアセトアルデヒドを用い、必要に応じて触媒の存在下、シクロヘキサノンを空気酸化することにより $\epsilon$ -カプロラクトンを生成させる。この場合は、前記過酸を用いた方法における未反応過酸(AP)を未反応アセトアルデヒドに、過酸に対応する酸(AC)をアセトアルデヒドに基づく酢酸に、それぞれ対応させることができる。

#### 【0017】

##### [第1の蒸留塔]

図1の例では、前記の反応により得られた反応粗液(A)を第1の蒸留塔に供給し、塔底から高沸点成分である $\epsilon$ -カプロラクトン(CL-M)、アジピン酸(ADA)、 $\epsilon$ -カプロラクトンの重合物(HB)を主成分とする第1缶出液(A1)を回収し、塔頂から低沸点成分である未反応シクロヘキサノン(ANO)、未反応過酸(AP)、過酸の溶媒(AE)、過酸に対応する酸(AC)を主成分とする第1留出液(A3)を回収し、塔頂及び塔底以外から低沸点成分である未反応ANO、AP、AE、ACを主成分とする第1中間留分(A2)を回収する。

#### 【0018】

第1の蒸留塔における蒸留条件は、蒸留塔の途中段からシクロヘキサノンを中間留分として回収できるような条件、特に、中間留分のシクロヘキサノンの濃度が塔頂留出液の濃度よりも高くなるような条件であればよく、例えば、第1留出液(A1)、第1中間留分(A2)及び第1缶出液(A3)がそれぞれ図1に示す成分組成となる条件であることが好ましい。具体的には、第1の蒸留塔の塔底温度が、例えば100～200℃程度、塔頂圧が、例えば減圧下、好ましくは1

00 mmHg (13.3 kPa) 以下程度である。減圧下で蒸留を行うと、多成分を有し、熱経時的に不安定な反応粗液 (A) における  $\epsilon$ -カプロラク톤の重合によるロスを抑制できるため有利である。

#### 【0019】

前記中間留分 (A2) の回収位置は、第1の蒸留塔の途中段、すなわち、塔頂及び塔底以外であれば何れであってもよいが、未反応シクロヘキサノン濃度が高い箇所、例えば塔頂と仕込み段の中間段等から回収するのが有利である。第1中間留分 (A2) は、液体若しくはガス又はこれらの混合物のいずれの状態で抜き取ってもよい。

#### 【0020】

上記の蒸留操作により、前記反応粗液 (A) に含まれる未反応シクロヘキサノンは、ほとんど全て第1留出液 (A1) 及び第1中間留分 (A2) として留出され、缶出液 (A3) 中に混入されることはあっても問題になる量でない。特にこの例では、前記第1中間留分 (A2) は、塔頂から回収される第1留出液 (A1) よりも高濃度のシクロヘキサノンを含んで回収されるため、次の第2の蒸留塔における分離精製の負担を軽減することができるため有利である。

#### 【0021】

こうして回収された前記第1中間留分 (A2) は第2の蒸留塔へ導かれて未反応シクロヘキサノンが回収され、前記第1缶出液 (A3) は第3の蒸留塔へ導かれて  $\epsilon$ -カプロラク톤が回収される。

#### 【0022】

##### [第2の蒸留塔]

図1の例では、前記第1の蒸留塔から回収した第1中間留分 (A2) を第2の蒸留塔に導入し、塔頂から低沸点成分である未反応過酸 (AP)、過酸の溶媒 (AE)、過酸に対応する酸 (AC) を主成分とする第2留出液 (A21) を留去し、塔底から未反応シクロヘキサノン (ANO) 及び AC を主成分とする第2缶出液 (A22) を得、該第2缶出液 (A22) を原料シクロヘキサノン中にリサイクルし、再利用する。

#### 【0023】

第2の蒸留塔における蒸留条件は、シクロヘキサノンを塔底から回収できるような条件であればよく、例えば、第2留出液(A21)及び第2缶出液(A22)がそれぞれ図1に示す成分組成となるような条件が好ましい。具体的には、第2の蒸留塔の塔底温度が、例えば120～200℃程度、塔頂圧が、例えば50 mmHg (6.67 kPa) 以下程度である。上記の範囲内で蒸留を行うと、導入される第1中間留分(A2)に含まれる熱的に不安定なシクロヘキサノンの変質を防ぐことができるため有利である。

#### 【0024】

前記第2缶出液(A22)は、未反応シクロヘキサノンを高い濃度で含んでいるため、そのまま反応系に循環利用される。

#### 【0025】

##### [第3の蒸留塔]

図1の例では、前記第1の蒸留塔から得られた缶出液(A3)を第3の蒸留塔に供給し、塔底から高沸点成分であるアジピン酸(ADA)及びε-カプロラクTONの重合体(HB)を含む第3缶出液(A32)を排出し、ε-カプロラクTON(CLM)からなる第3留出液(A31)を製品として回収する。

#### 【0026】

第3の蒸留塔における蒸留条件は、ε-カプロラクTONを留出液(途中段からの留出液を含む)として回収できるような条件であればよく、例えば、第3留出液(A31)及び第3缶出液(A32)がそれぞれ図1に示す成分組成となる条件が好ましい。具体的には、第3の蒸留塔の塔底温度が、例えば100～200℃、塔頂圧が、例えば50 mmHg (6.67 kPa) 以下程度である。前記第3留出液(A31)の回収は、ε-カプロラクTONの重合を回避するため、塔頂からではなく途中段、例えば塔頂と仕込み段の中間段などから行うのが好ましい。図1には示していないが、ε-カプロラクTONを途中段から回収する場合には、塔頂から回収される第3留出液(A30)は、脱低沸処理に付すため、再び第1の蒸留塔へ導入してもよい。前記第3缶出液(A32)は、ADA、HBなどの複数の成分を含み、一定の組成を有しないため通常は廃棄処分される。

#### 【0027】

**【発明の効果】**

本発明によれば、第1の蒸留塔の塔頂及び塔底以外から高濃度の未反応シクロヘキサノンを含む中間留分を回収して第2の蒸留塔に供給するため、第2の蒸留塔における処理負担を軽減することができ、反応条件を変えることなく、高品質のε-カプロラク톤を高い収率で経済的に製造することができる。

**【0028】****【実施例】**

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、「%」とは「重量%」を示す。

**参考例 1**

反応内容積 2 リットルの流通式反応器にシクロヘキサノン 60 g/時、過酢酸の 30% 酢酸エチル溶液 170.5 g/時（純過酢酸としては 51.4 g/時、シクロヘキサノンに対して 1.1 モル倍）を仕込み、反応温度 50℃ で連続反応させた。得られた反応粗液を分析したところ、ε-カプロラク톤（CL-M）28.78%；未反応シクロヘキサノン（ANO）0.52%；未反応過酢酸（AP）1.31%；副生アジピン酸（ADA）0.59%；カプロラク톤重合物（HB）0.30%；酢酸（AC）21.16%；酢酸エチル（AE）47.34%；水 0% の割合であった。

**【0029】****実施例 1**

図1の工程図にしたがってε-カプロラク톤を製造した。まず、参考例1で得られた反応粗液（A）を第1蒸留塔に供給して、塔底温度 180℃、塔頂圧 90 mmHg（12.0 kPa）の蒸留条件下に脱低沸蒸留処理に付した。第1蒸留塔において、未反応ANO、未反応過酢酸、酢酸エチル及び酢酸を含む低沸物は第1塔頂留出液（A1）及び第1中間留出液（A2）として留出した。該第1中間留出液（A2）は、第1塔頂留出液（A1）より高い濃度のANOを含んでいた。前記第1中間留出液（A2）を第2蒸留塔に導入して、塔底温度 100℃、塔頂圧 225 mmHg（30.0 kPa）の蒸留条件下、塔頂から未反応過酢酸、酢酸エチル、及び酢酸を含む第2留出液（A21）を得、塔底から未反応A

NOと酢酸の一部を含む第2缶出液(A22)を回収し、反応原料として反応系へのリサイクル使用に供した。第1蒸留塔において、塔底から製造目的物ε-カプロラクトン、副生アジピン酸及びε-カプロラクトン重合物を含む第1缶出液(A3)を回収した。前記回収した第1缶出液(A3)を第3蒸留塔に導入し、塔底温度120～200℃の範囲内、塔頂圧5mmHg(0.67kPa)の蒸留条件下に、塔頂ではなくて塔頂と仕込み段の中間段から目的物ε-カプロラクトンを第3中間留出液(A31)として回収し、塔底から副生アジピン酸(ADA)及びε-カプロラクトン重合物(HB)を含む第3缶出液(A32)を排出した。また、塔頂から回収した第3塔頂留出液(A30)を第1蒸留塔に導入して脱低沸処理に付した。

第1蒸留塔に係る仕込み、還流、塔頂留出、中間留出及び缶出の量的操作条件、第2蒸留塔に係る還流、留出及び缶出(ANO回収)の量的操作条件、第3蒸留塔に係る還流、塔頂留出、中間留出(製品回収)及び缶出の量的操作条件を表1に示す。

### 【0030】

#### 比較例1

図2に示す工程図にしたがってε-カプロラクトンを製造した。まず、参考例1と同様の方法で得られた反応粗液(B)を第1蒸留塔に供給して、塔底温度200℃、塔頂圧100mmHg(13.3kPa)の蒸留条件下に脱低沸蒸留処理に付した。第1蒸留塔において、未反応シクロヘキサノン、未反応過酢酸、酢酸エチル及び酢酸を含む低沸物を第1留出液(B1)として留出した。前記第1留出液(B1)を第2蒸留塔に導入して、塔底温度200℃、塔頂圧100mmHg(13.3kPa)の蒸留条件下、塔頂から未反応過酢酸、酢酸エチル及び酢酸を含む第2留出液(B11)を留出し、塔底から未反応シクロヘキサノンと酢酸の一部を含む第2缶出液(B12)を回収し、その一部を反応原料として反応系に循環利用し、残りを廃棄した。第1の蒸留塔において、塔底から製造目的物であるε-カプロラクトン、副生アジピン酸及びε-カプロラクトン重合物を含む第1缶出液(B2)を回収した。前記回収した第1缶出液(B2)を第3蒸留塔に導入し、塔底温度120～200℃の範囲内、塔頂圧50mmHg(6.

6 7 k P a) の蒸留条件下に、塔頂ではなくて塔頂と仕込み段の中間段から、目的物である  $\epsilon$ -カプロラクトンを第 3 留出液 (B 2 1) として回収し、塔底から副生アジピン酸及び  $\epsilon$ -カプロラクトン重合物を含む第 3 缶出液 (B 2 2) を排出した。また、塔頂から回収した第 3 塔頂留出液 (B 2 0) を第 1 蒸留塔に導入して脱低沸処理に付した。

第 1 蒸留塔に係る仕込み、還流、留出及び缶出の量的操作条件、第 2 蒸留塔に係る還流、留出、缶出 (A N O 回収) 及び缶出 (一部廃棄) の量的操作条件、第 3 蒸留塔に係る還流、塔頂留出、中間留出 (製品回収) 及び缶出の量的操作条件を表 2 に示す。

【 0 0 3 1 】

【表 1】

第 1 蒸留塔 (脱低沸処理)		仕込み		還流		塔頂留出		中間留出 [第 2 塔へ]		缶出 [第 3 塔へ]	
		速度 Kg/hr	組成 wt%	速度 Kg/hr	組成 wt%	速度 Kg/hr	組成 wt%	速度 Kg/hr	組成 wt%	速度 Kg/hr	組成 wt%
成       分	AE	4449.9	45.5	4495.0	82.9	4086.3	82.9	363.6	18.2	0.0	0.0
	AC	2249.4	23.0	879.2	16.2	799.3	16.2	1450.1	72.5	0.0	0.0
	AP	117.4	1.2	47.1	0.9	42.8	0.9	74.6	3.7	0.0	0.0
	ANO	78.2	0.8	1.74	0.0	1.6	0.0	76.6	3.8	0.0	0.0
	CL-M	2840.0	29.0	0.0	0.0	0.0	0.0	35.1	1.8	2804.9	98.3
	H <sub>2</sub> O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	LB	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	ADA	48.9	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	48.9	1.7
	CL-HB	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	合計	9780.0	100	5423	100	4930.0	100	1999.9	100	2853.8	100
第 2 蒸留塔 (ANO 回収)		還流		留出		缶出 [ANO 回収]					
		速度 Kg/hr	組成 wt%	速度 Kg/hr	組成 wt%	速度 Kg/hr	組成 wt%				
成       分	AE	363.6	21.4	363.6	21.4	0.0	0.0				
	AC	1264.7	74.4	1264.7	74.4	185.5	61.8				
	AP	71.2	4.2	71.2	4.2	3.3	1.1				
	ANO	0.5	0.0	0.5	0.0	76.1	25.4				
	CL-M	0.0	0.0	0.0	0.0	35.1	11.7				
	H <sub>2</sub> O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0				
	LB	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0				
	ADA	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0				
	CL-HB	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0				
	合計	1700.0	100	1700.0	100	300.0	100				
第 3 蒸留塔 (製品回収)		還流		塔頂留出 [脱低沸リサイクル]		缶出		中間留出 [製品回収]			
		速度 Kg/hr	組成 wt%	速度 Kg/hr	組成 wt%	速度 Kg/hr	組成 wt%	速度 Kg/hr	組成 wt%		
成       分	AE	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
	AC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
	AP	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
	ANO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
	CL-M	3724.5	100	120.0	100	86.0	63.8	2718.9	100		
	H <sub>2</sub> O	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
	LB	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
	ADA	0.0	0.0	0.0	0.0	48.9	36.2	0.0	0.0		
	CL-HB	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		
	合計	3724.5	100	120.0	100	134.9	100	2598.9	100		

【表 2】

第 1 蒸留塔 (脱低沸処理)		仕込み		還流		留出 [第 2 塔へ]		缶出 [第 3 塔へ]	
		速度 Kg/hr	組成 wt%	速度 Kg/hr	速度 Kg/hr	組成 wt%	組成 wt%	速度 Kg/hr	組成 wt%
成 分	AE	4210.8	46.32	2105.4	65.51	4210.8	65.51	0.0	0.00
	AC	1954.8	21.51	977.2	30.41	1954.3	30.41	0.5	0.02
	AP	150.0	1.65	75.0	2.33	150.0	2.33	0.0	0.00
	ANO	94.8	1.04	47.4	1.48	94.8	1.48	0.3	0.01
	CL-M	2623.2	28.86	4.2	0.13	8.4	0.13	2725.9	97.95
	H <sub>2</sub> O	9.6	0.11	4.5	0.14	9.0	0.14	1.1	0.04
	LB	0.1	0.00	0.1	0.00	0.1	0.00	0.0	0.00
	ADA	27.6	0.30	0.0	0.00	0.0	0.00	27.6	0.99
	CL-HB	19.2	0.21	0.0	0.00	0.0	0.00	27.6	0.99
	合計	9090.1	100	3213.7	100	6427.4	100	2783.0	100
第 2 蒸留塔 (ANO 回収)		還流		留出		缶出 [ANO 回収]		缶出 [一部廃棄]	
		速度 Kg/hr	組成 wt%	速度 Kg/hr	組成 wt%	速度 Kg/hr	組成 wt%	速度 Kg/hr	組成 wt%
成 分	AE	1263.2	67.65	4210.8	67.65	0.0	0.00	0.0	0.00
	AC	556.3	29.79	1854.3	29.79	80.0	49.23	20.0	49.14
	AP	45.0	2.41	150.0	2.41	0.0	0.00	0.0	0.00
	ANO	0.0	0.00	0.0	0.00	75.8	46.65	19.0	46.68
	CL-M	0.0	0.00	0.0	0.00	6.7	4.12	1.7	4.18
	H <sub>2</sub> O	2.7	0.15	9.0	0.15	0.0	0.00	0.0	0.00
	LB	0.0	0.00	0.1	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
	ADA	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
	CL-HB	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
	合計	1867.2	100	6224.2	100	162.5	100	40.7	100
第 3 蒸留塔 (製品回収)		還流		塔頂留出 [脱低沸サイクル]		缶出		中間留出 [製品回収]	
		速度 Kg/hr	組成 wt%	速度 Kg/hr	組成 wt%	速度 Kg/hr	組成 wt%	速度 Kg/hr	組成 wt%
成 分	AE	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
	AC	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.5	0.02
	AP	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
	ANO	0.0	0.00	0.3	0.25	0.0	0.00	0.0	0.00
	CL-M	3602.4	99.54	119.5	99.33	33.0	23.88	2523.4	99.96
	H <sub>2</sub> O	15.6	0.43	0.5	0.42	0.0	0.00	0.6	0.02
	LB	1.2	0.03	0.0	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00
	ADA	0.0	0.00	0.0	0.00	27.1	19.61	0.0	0.00
	CL-HB	0.0	0.00	0.0	0.00	78.1	56.51	0.0	0.00
	合計	3619.2	100	120.3	100	138.2	100	2524.5	100

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の  $\epsilon$ -カプロラク톤の製造方法の一例を示す概略工程図である。

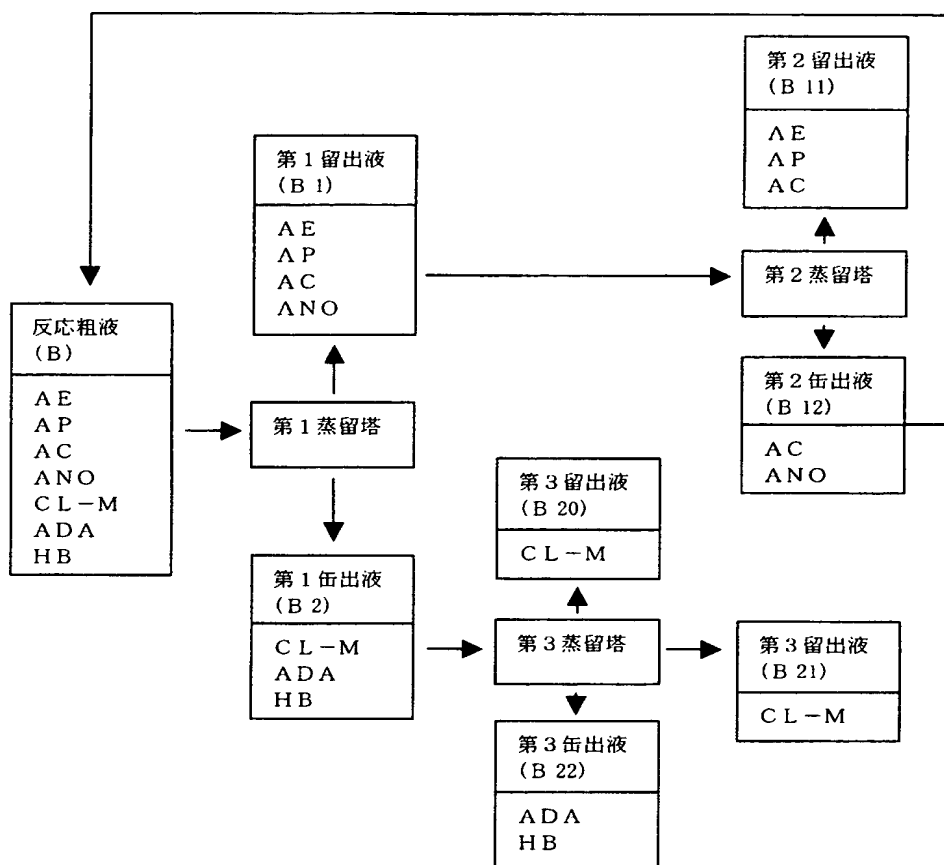


## 【図 2】

比較例 1 に用いる  $\epsilon$ -カプロラク톤の製造方法を示す概略工程図である。



【図 2】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 反応粗液から未反応シクロヘキサノンを効率よく分離し、高品質の  $\epsilon$ -カプロラク톤を収率よく回収する経済的に有利な  $\epsilon$ -カプロラク톤の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明は、シクロヘキサノンを酸化して  $\epsilon$ -カプロラク톤を製造する方法であって、反応粗液を第1の蒸留塔に供給し、該第1の蒸留塔の塔頂から未反応シクロヘキサノンを含む低沸点成分からなる第1留出液を留去し、途中段から前記第1留出液より高濃度のシクロヘキサノンを含む第1中間留分を回収し、塔底から  $\epsilon$ -カプロラク톤を含む高沸点成分からなる第1缶出液を回収した後、前記第1中間留分を第2の蒸留塔に導き、該第2の蒸留塔の塔底から未反応シクロヘキサノンを含む第2缶出液を得、該第2缶出液を原料シクロヘキサノンに戻すとともに、前記第1缶出液を第3の蒸留塔に導き、該第3の蒸留塔から  $\epsilon$ -カプロラク톤を含む第3留出液を得ることを特徴とする。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 2 - 3 0 6 7 1 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 9 0 1 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府堺市鉄砲町 1 番地

氏 名

ダイセル化学工業株式会社